

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-288309

(43) 公開日 平成4年(1992)10月13日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 210/10	M J L	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平3-108855	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月13日	(72) 発明者	野田 浩二 神戸市垂水区小東山6丁目11-21
(31) 優先権主張番号	特願平2-101029	(72) 発明者	藤沢 博 神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17
(32) 優先日	平2(1990)4月16日	(72) 発明者	米沢 和弥 神戸市垂水区つつじが丘5丁目12-11
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 細田 芳徳
(31) 優先権主張番号	特願平2-336364		
(32) 優先日	平2(1990)11月29日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 不飽和基を有するイソプチレン系重合体及びその製造法

(57) 【要約】

【構成】本発明は、1分子当たり平均して1個を超える一般式(1)で表わされる単位を有する不飽和基を有するイソプチレン系重合体および該イソプチレン系重合体の製造法である。

【効果】本発明の重合体は不飽和基を有する新規なイソプチレン系重合体であり、安価に容易に得ることができる。また、本発明の重合体は製造時に共役ジエンを用いる必要がないので、主鎖中に1, 4-付加によるオレフィン基が存在しない重合体とすることができ、高い耐候性等が期待できる。本発明のイソプチレン系重合体の製造法では、簡便に1分子に平均して1個を超える不飽和基を導入することができる。

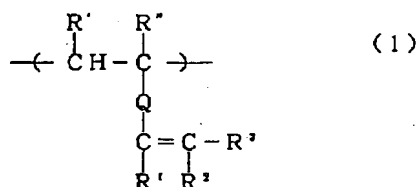
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子当たり平均して1個を超える一般式

(1) :

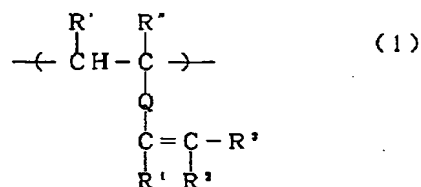
【化1】



〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は、同一又は異なって水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、水素原子、メチル基又はエチル基を示す。 $\text{Q}$ は炭素数1～30の2価の有機基を示す。〕で表わされる単位を有することを特徴とする、不飽和基を有するイソプレン系重合体。

【請求項2】 イソプレンモノマー単位を主体とする数平均分子量が500～500,000の重合体であって、1分子当たり平均して1個を超える一般式(1) :

【化2】



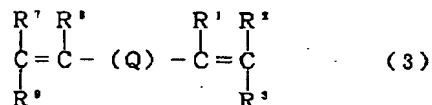
〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{Q}$ は前記に同じ。〕で表わされる単位を重合体の末端に有する請求項1記載のイソプレン系重合体。

【請求項3】 主鎖中に実質的に不飽和結合を有しないことを特徴とする請求項1または2記載の重合体。

【請求項4】 イソプレンを含有するカチオン重合性モノマーと非共役ジエンとをルイス酸の存在下に重合させることを特徴とする不飽和基を有するイソプレン系重合体の製造法。

【請求項5】 非共役ジエンが一般式(3)

【化3】



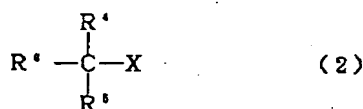
〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は、同一又は異なって水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は、同一又は異なって水素原子、メチル基又はエチル基を示す。 $\text{Q}$ は炭素数1～30の2価の有機基を示す。〕で表わされる化合物であることを特徴とする請求項4記載の製造法。

【請求項6】 重合反応系内にルイス酸と共に、開始剤

2

兼連鎖移動剤である一般式(2) :

【化4】

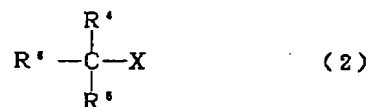


〔式中、 $\text{X}$ はハロゲン原子、 $\text{RCOO}-$ 基( $\text{R}$ は1価の有機基、以下同じ)又は $\text{RO}-$ 基を示す。 $\text{R}^6$ は多価芳香環基又は置換もしくは非置換の多価脂肪族炭化水素基を示す。 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、同一又は異なって水素原子又は置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を示す。但し $\text{R}^6$ が多価脂肪族炭化水素基の場合には、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は同時に水素原子ではない。〕で表わされる基を有する有機化合物を更に存在させる請求項4記載の製造法。

【請求項7】 イソプレンを含有するカチオン重合性モノマーをルイス酸の存在下に重合させた後、さらに非共役ジエンと反応させることを特徴とする不飽和基を有するイソプレン系重合体の製造法。

【請求項8】 イソプレンを含有するカチオン重合性モノマーをルイス酸の存在下に重合させる際、開始剤兼連鎖移動剤である一般式(2) :

【化5】



〔式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及び  $\text{X}$ は前記に同じ。〕で表わされる基を有する有機化合物を用いる請求項7記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、不飽和基を有するイソプレン系重合体及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 1分子当たり平均して1個を超える不飽和基を有するイソプレン系重合体は、架橋硬化させゴム状硬化物を生成させることができる。また、この重合体はUSP 4,904,732、特開昭63-6041号公報に開示されているように架橋性珪素基を導入し、湿分硬化性の重合体にすることができる。1分子当たり平均して1個を超える不飽和基を有するイソプレン系重合体は、USP 3,644,315、USP 4,524,187に開示されているが、この重合体はイソプレンと共役二重結合を有する化合物を共重合させて得られるものであり、主鎖中に二重結合を有しており、耐候性や耐薬品性および反応性に劣る重合体である。

【0003】 また、USP 4,316,973、USP 4,758,631および特開昭63-105005号公報には分子鎖末端に不飽和基を有する重合体が開示されている。USP 4,316,973等に開示されている重合体は1,4-ビス

3

( $\alpha$ -クロロイソプロピル) ベンゼン (以下「p-DC C」と記す) を開始剤兼連鎖移動剤とし、且つBCl<sub>3</sub>を触媒としてイソブチレンをカチオン重合させるイニフアー法によって得られる末端に塩素原子を有する重合体をさらに反応させて得られる。特開昭63-105005号公報に開示されている重合体は、イニフアー法で得られる重合直後あるいは精製後の両末端に塩素原子を有するイソブチレン系ポリマーをアリルトリメチルシランと反応させることにより両末端にアリル基を有するポリマーとして得られる。しかし、USP 4,316,973、特開昭63-105005号公報等に開示されている重合体は複数の工程が必要であったり、高価な原料が必要であった。

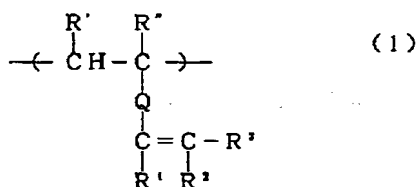
【0004】本発明の目的は、不飽和基を有する新規なイソブチレン系重合体、及び該イソブチレン系重合体を低コストで、しかも簡便に製造し得る方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、(1)

1分子当たり平均して1個を超える一般式(1)：

【化6】



〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一又は異なって水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、水素原子、メチル基又はエチル基を示す。Qは炭素数1～30の2価の有機基を示す。〕で表わされる単位を有することを特徴とする、不飽和基を有するイソブチレン系重合体、(2) イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーと非共役ジエンとをルイス酸の存在下に重合させることを特徴とする不飽和基を有するイソブチレン系重合体の製造法、および(3) イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーをルイス酸の存在下に重合させた後、さらに非共役ジエンと反応させることを特徴とする不飽和基を有するイソブチレン系重合体の製造法に関する。

【0006】一般式(1)に関して、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>における炭素数1～8のアルキル基としては、直鎖状、分枝状のいずれでもよく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基等が挙げられ、好ましくはメチル基である。また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>としては水素原子が最も好ましい。一般式(1)に関して、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表わすが、好ましくは水素原子である。一般式(1)に関して、Qは

4

炭素数1～30の2価の有機基であり、好ましくは直鎖状又は分枝状のアルキレン基が挙げられ、ヘキセン等が例示される。

【0007】本発明の不飽和基を有するイソブチレン系重合体は、少なくとも前記一般式(1)で表わされる単位を有することを特徴とする重合体であり、イソブチレンモノマー単位を主体とする数平均分子量は通常500～500,000、好ましくは1,000～50,000の重合体であって、1分子当たり平均して1個を超える、好ましくは1.05個以上、更に好ましくは1.1個以上10個以下、特に好ましくは1.1個以上5個以下の前記一般式(1)で表わされる単位を有するものである。一般式(1)で表される単位は重合体の末端に存在することが好ましい。また、本発明の重合体の主鎖中には実質的に不飽和結合が存在しないのが、耐候性等の面から好ましい。

【0008】本発明の不飽和基を有するイソブチレン系重合体の製造法には、次の二種の方法がある。

製造法①

20 イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーと非共役ジエンとをルイス酸の存在下に重合させる方法。

製造法②

イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーをルイス酸の存在下に重合させた後、さらに非共役ジエンと反応させる方法。

【0009】本明細書において、イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーとは、イソブチレンのみからなるモノマーに限定されるものではなく、イソブチレンの50重量% (以下単に「%」と記す) 以下をイソブチレンと共重合し得るカチオン重合性モノマーで置換したモノマーを意味する。イソブチレンと共重合し得るカチオン重合性モノマーとしては、例えば炭素数3～12のオレフィン類、共役ジエン類、ビニルエーテル類、芳香族ビニル化合物類、ビニルシラン類等が挙げられる。これらの中でも炭素数3～12のオレフィン類及び共役ジエン類等が好ましいが、耐候性等が問題となる場合、共役ジエン以外のオレフィンが好ましい。

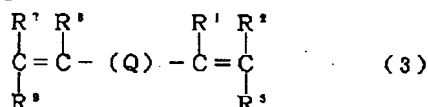
【0010】前記イソブチレンと共重合し得るカチオン重合性モノマーの具体例としては、例えばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 $\beta$ -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジ

5

ビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらの中で、例えばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、スチレン、ブタジエン、イソブレン、シクロペンタジエン等が好適である。これらイソブチレンと共重合し得るカチオン重合性モノマーは、1種単独でイソブチレンと併用してもよいし、2種以上で併用してもよい。

【0011】本発明に用いる非共役ジエンとは、一般式(3)

【化7】



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、同一又は異なって水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を示す。 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、同一又は異なって水素原子、メチル基又はエチル基を示す。 $Q$ は炭素数1~30の2価の有機基を示す。〕で表わされる化合物を意味する。本発明では、前記一般式(3)に該当する限り従来公知のものを広く使用でき、例えば1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、1, 19-ドデカジエン、2-メチル-2, 7-オクタジエン、2, 6-ジメチル-1, 5-ヘプタジエン、1, 5, 9-デカトリエン等が挙げられる。これらの中でも、得られる重合体の官能基の活性の点から、α、ω-ジエンである、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、1, 19-ドデカジエン等が好ましい。

【0012】本発明に用いるルイス酸は前記の製造法①では重合触媒として、また製造法②では重合触媒および反応試剤として使用される成分であり、 $MX'$ 。(Mは金属原子、 $X'$ はハロゲン原子)で表わされるもの、例えば $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $VCl_5$ 、 $FeCl_3$ 、 $BF_3$ 等及び $Et_2AlCl$ 、 $EtAlCl_2$ 等の有機アルミニウム化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのルイス酸のうち、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $Et_2AlCl$ 、 $EtAlCl_2$ 等が好ましい。前記ルイス酸の使用量は、製造法①ではイソブチレンと重合させる非共役ジエンに対して、0.1~10倍が好ましく、更に好ましくは0.2~5倍とするのがよい。また、製造法②の場合、イソブチレンモノマーに対して0.001~0.1倍が好ましく、反応させる非共役ジエンに対して0.01~5倍になるようにするのが好ましい。

6

【0013】本発明の製造法においては、製造法①、製造法②のいずれにおいても、更に重合反応系内に開始剤を存在させるのが好ましい。かかる開始剤としては、通常系中に微量残存する水分等のプロトン源が有効に利用できる他、例えば、開始剤兼連鎖移動剤が好適に使用できる。本発明に利用できる開始剤兼連鎖移動剤としては、例えば一般式(2)

【化8】



〔式中、 $X$ はハロゲン原子、 $RCOO-$ 基( $R$ は1価の有機基、以下同じ)又は $RO-$ 基を示す。 $R^6$ は多価芳香環基又は置換もしくは非置換の多価脂肪族炭化水素基を示す。 $R^4$ 及び $R^5$ は、同一又は異なって水素原子又は置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を示す。但し $R^6$ が多価脂肪族炭化水素基の場合には、 $R^4$ 及び $R^5$ は同時に水素原子ではない。〕で表わされる基を有する有機化合物が挙げられる。

【0014】かかる有機化合物の具体例としては、例えば、一般式(4)：

AYn (4)

〔式中、 $A$ は1~4個の芳香環を有する基を示す。 $Y$ は一般式(5)：

【化9】



〔式中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、同一又は異なって水素原子又は炭素数1~20の1価の炭化水素基を示す。 $X$ はハロゲン原子、 $RCOO-$ 基又は $RO-$ 基を示す。〕で示される芳香環に結合した基を示す。 $n$ は1~6の整数を示す。〕で表わされる化合物、一般式(6)：

BZm (6)

〔式中、 $B$ は炭素数4~40の炭化水素基を示す。 $Z$ は第3級炭素原子に結合したハロゲン原子、 $RCOO-$ 基又は $RO-$ 基を示す。 $m$ は1~4の整数を示す。〕で表わされる化合物及びα-ハロスチレン単位を有するオリゴマー等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

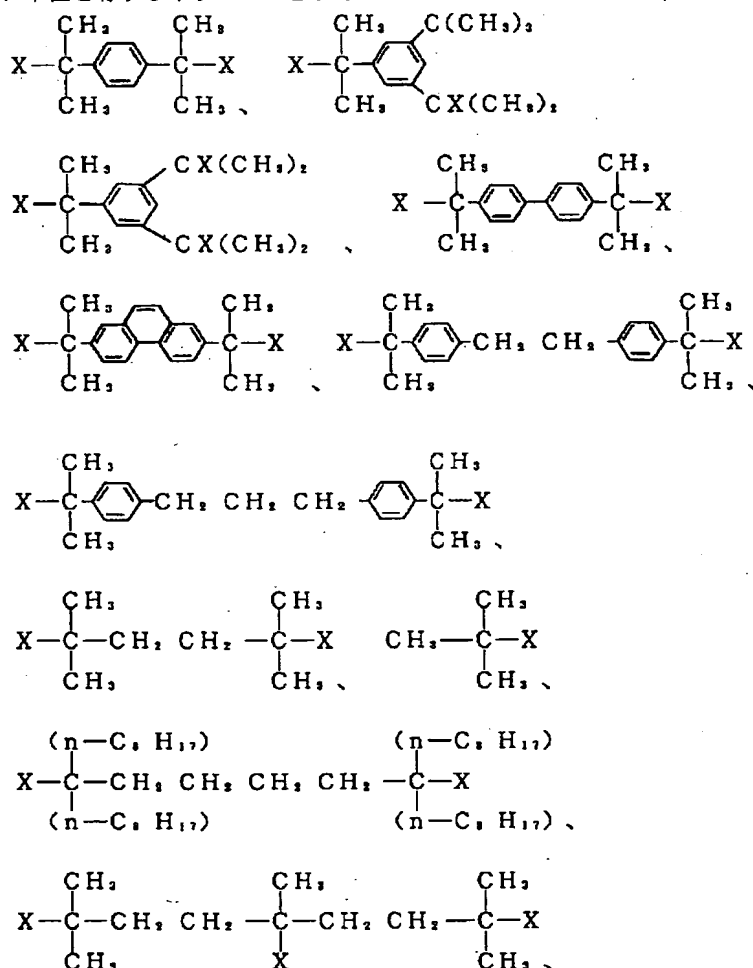
【0015】一般式(4)で表わされる化合物における1~4個の芳香環を有する基である $A$ は、縮合反応により形成されたものでもよく、非縮合系のものでもよい。このような芳香環を有する基の具体例としては、例えば1~6価のフェニル基、ビフェニル基、ナフタレン基、アントラセン基、フェナンスレン基、ピレン基、Ph-(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>-Ph基(Phはフェニル基、<sub>1</sub>は1~1

7

0の整数)等が挙げられ、これらの芳香環を有する基は炭素数1~20の直鎖及び(又は)分枝の脂肪族炭化水素基や、水酸基、エーテル基、ビニル基等の官能基を有する基で置換されていてもよい。一方、一般式(6)で表わされる化合物におけるZは、第3級炭素原子に結合したF、Cl、Br、Iの如きハロゲン原子、RCOO-基又はRO-基であり、一般式(6)におけるBは炭素数4~40の炭化水素基であり、好ましくは脂肪族炭化水素基であり、この炭素数が4未満になるとハロゲン原子、RCOO-基又はRO-基の結合する炭素が第3

級炭素原子でなくなり、重合が進みにくくなって使用するのに適さなくなる。

【0016】開始剤兼連鎖移動剤として用いることができるα-ハロスチレン単位を有するオリゴマーとして\*



α-クロロスチレンのオリゴマーのようなハロゲン原子含有有機化合物又はRCOO-基含有有機化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これら化

8

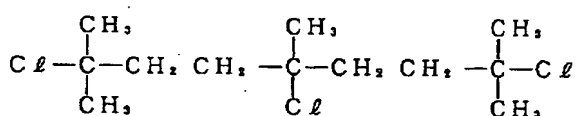
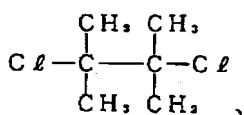
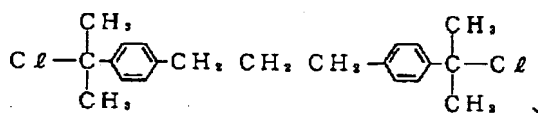
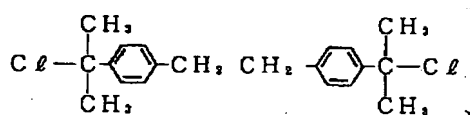
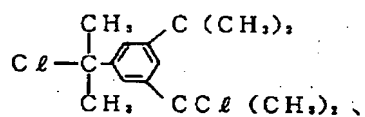
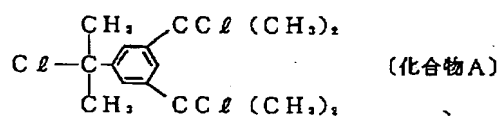
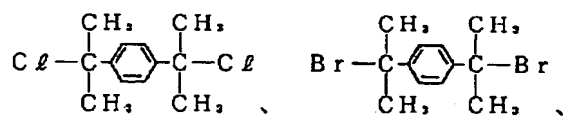
\*は、例えばα-クロロスチレンのオリゴマーや、α-クロロスチレンとこれと共重合し得る単量体とを共重合させたオリゴマー等が挙げられる。本発明の製造法において、一般式(2)で表わされる結合状態のハロゲン原子、RCOO-基、又はRO-基を2個以上有する化合物、又は一般式(2)で表される結合状態のハロゲン原子、RCOO-基又はRO-基と他の反応性官能基とを有する化合物を開始剤兼連鎖移動剤として用いると、生成重合体の官能化度を高くできるので非常に有効である。

【0017】前記開始剤兼連鎖移動剤の具体例としては、例えば

【化10】

合物の中で好ましいものとしては、

【化11】



のような安定な炭素陽イオンを生成し易い  
 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ を有す

るハロゲン原子含有有機化合物や、  
 【化12】



間としては、10～300分程度が好ましい。

【0022】更に本発明の製造法において、製造法①では前記カチオン重合性モノマーの重合反応の前に重合系中に加える非共役ジエンは、用いるイソブチレンモノマーのモル数に対して0.01～1倍モルを加えて均一になるように攪拌することが好ましい。また、製造法②では重合反応後に加える非共役ジエンは、用いるイソブチレンモノマーのモル数に対して0.01～1倍モルを加えて均一になるように攪拌することが好ましい。本発明の製造法において、製造法①では、後の取り扱い易さからメタノール等のアルコール類の添加により重合反応を停止させるのが好ましく、製造法②では、同様にアルコール類の添加により非共役ジエン追加後の反応を停止させるのが好ましいが、特にこれに限定されるものではなく、従来の慣用手段のいずれも適用でき、また、特に停止反応を改めて行なう必要もない。

【0023】このような製造法①又は製造法②により、イソブチレンモノマー単位を主体とする数平均分子量が500～500,000の重合体であって、1分子当たり平均して1個を超える一般式(1)で表わされる単位を有するイソブチレン系重合体が製造される。製造法②によっては一般式(1)で表される単位は分子鎖末端に1個または数個導入されていると推定される。尚、本発明のイソブチレン系重合体は、製造法①又は製造法②のいずれの方法によっても、実質的に同程度の官能基が導入されているが、この点については後述の実施例において示されている。この事実から製造法①によっても一般式(1)で表される単位は分子鎖末端に導入されている可能性がある。

#### 【0024】

【発明の効果】本発明の重合体は不飽和基を有する新規なイソブチレン系重合体であり、安価に容易に得ることができる。また、本発明の重合体は製造時に共役ジエンを用いる必要がないので、主鎖中に1,4-付加によるオレフィン基が存在しない重合体とすることができ、高い耐候性等が期待できる。こうして得られた重合体は、そのまま架橋硬化物の原料として用いられる他、その官能基を水酸基、アミノ基、アルコキシシリル基、ハイドロジェンシリル基等へ変換することができる。また、本発明のイソブチレン系重合体の製造法では、簡便に1分子に平均して1個を超える不飽和基を導入することができる。

#### 【0025】

【実施例】次に実施例を掲げて、本発明をより一層明らかにするが、実施例により本発明は何ら限定されるものではない。

#### 実施例1

100mlの耐圧ガラス製オートクレーブに攪拌用羽根、三方コック及び真空ラインを取付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱す

ることにより乾燥させ、室温まで冷却後三方コックを用いて窒素で常圧に戻した。その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いてオートクレーブに水素化カルシウム処理により乾燥させた主溶媒である塩化メチレン40mlを導入した。次いで蒸留、精製した1,9-デカジエン20mmolを添加し、更にトリキユミルクロリド(TCC:前記の化合物A)3mmolを溶解させた塩化メチレン溶液(10ml)を添加した。

10 【0026】次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが7g入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合容器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧にした後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、更に攪拌下に1時間冷却を続け、重合容器内を-30℃まで昇温した。

20 【0027】次に、TiCl<sub>4</sub> 3.2g(10mmol)を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、60分経過した時点で予め0℃以下に冷却しておいたメタノールを添加することにより、反応を完結させた。その後、反応混合物をナス型フラスコに取出し、未反応のイソブチレン、塩化メチレン、1,9-デカジエン及びメタノールを留去し、残ったポリマーを100mlのn-ヘキサンに溶解後、中性になるまでこの溶液の水洗を繰返した。その後、このn-ヘキサン溶液を20mlまで濃縮し、300mlのアセトンにこの濃縮溶液を注ぎ込むことによりポリマーを沈澱分離させた。

30 【0028】このようにして得られたポリマーを再び100mlのn-ヘキサンに溶解させ、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、n-ヘキサンを減圧留去することにより、イソブチレン系ポリマーを得た。得られたポリマーの収量より収率を算出すると共に、Mn及びMw/MnをGPC法により、また末端構造を<sup>1</sup>H-NMR(300MHz)法により各構造に帰属するプロトンの共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。結果を表2に示す。

40 【0029】実施例2～7

開始剤兼連鎖移動剤の有無、非共役ジエンの種類や使用量及び重合触媒を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてポリマーを製造し、評価した。結果を表2に併せて示す。

#### 比較例1

非共役ジエンを使用しない以外は、実施例1と同様にしてポリマーを製造して評価した。結果を表2に併せて示す。

50 【表1】



表 1

	開始剤兼連鎖移動剤		重合触媒	非共役ジエン	
	種類	量 (mmol)		種類	量 (mmol)
実施例 1	TCC	3	TiCl <sub>4</sub>	1, 9-デカジエン	20
実施例 2	TCC	3	TiCl <sub>4</sub>	1, 9-デカジエン	10
実施例 3	TCC	3	TiCl <sub>4</sub>	1, 9-デカジエン	5
実施例 4	TCC	3	SnCl <sub>4</sub>	1, 9-デカジエン	20
実施例 5	TCC	3	TiCl <sub>4</sub>	2-メチル-2, 7-オクタジエン	20
実施例 6	-	-	TiCl <sub>4</sub>	1, 9-デカジエン	20
実施例 7	-	-	TiCl <sub>4</sub>	1, 5-ヘキサジエン	20
比較例 1	TCC	3	TiCl <sub>4</sub>	-	-

【表2】

表 2

	収 率 (%)	数平均 分子量 (Mn)	分子量 分布 (Mw/Mn)	官 能 基 の 量 ※		
				-CH=CH <sub>2</sub> 基	-CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 基	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 基
実施例 1	90	5800	2.40	4.7	0.1	-
実施例 2	95	7800	2.75	3.6	0.1	-
実施例 3	95	6700	2.80	2.4	0.1	-
実施例 4	92	6500	2.60	6.1	0.2	-
実施例 5	95	5300	2.10	0	4.8	-
実施例 6	94	9600	3.10	4.2	0.3	-
実施例 7	90	7600	2.95	3.5	0.2	-
比較例 1	95	5100	3.05	0	0.4	2.0

※ ポリマー 1 分子当りの個数

## 【0030】実施例 8

100mlの耐圧ガラス製オートクレーブに撹拌用羽根、三方コック及び真空ラインを取付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後三方コックを用いて窒素で常圧に戻した。その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いてオートクレーブに水素化カルシウム処理により乾燥させた主溶媒である塩化メチレン40mlを導入した。次いでトリキュミルクロリド (TCC: 前記の化合物A) 3mmolを溶解させた塩化メチレン溶液 (10ml) を添加した。

【0031】次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが7g入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合容器内部を撹拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧にした後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを

耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、更に撹拌下に1時間冷却を続け、重合容器内を-30℃まで昇温した。

【0032】次に、TiCl<sub>4</sub> 3.2g (10mmol) を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、60分経過した時点で蒸留、精製した1, 9-デカジエン20mmolを添加し、さらに-30℃で60分間、反応を継続した後、予め0℃以下に冷却しておいたメタノールを添加することにより、反応を完結させた。その後、反応混合物をナス型フラスコに取出し、未反応のイソブチレン、塩化メチレン、1, 9-デカジエン及びメタノールを留去し、残ったポリマーを100mlのn-ヘキサンに溶解後、中性になるまでこの溶液の水洗を繰返した。その後、このn-ヘキサン溶液を20mlまで濃縮し、300mlのアセトンにこの濃縮溶液を注ぎ込むことによりポリマーを沈澱分離させた。

【0033】このようにして得られたポリマーを再び1

00mlのn-ヘキサンに溶解させ、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、n-ヘキサンを減圧留去することにより、イソブチレン系ポリマーを得た。得られたポリマーの収量より収率を算出すると共に、Mn及びMw/MnをGPC法により、また末端構造を<sup>1</sup>H-NMR (300MHz)法により各構造に帰属するプロトンの共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。結果を表4に示す。

【0034】実施例9～14

開始剤兼連鎖移動剤の有無、非共役ジエンの種類や使用量、重合触媒及び反応試剤を表3に示すように変更した以外は、実施例8と同様にしてポリマーを製造し、評価した。結果を表4に併せて示す。

\*比較例2

非共役ジエンを使用しない以外は、実施例8と同様にしてポリマーを製造して評価した。結果を表4に併せて示す。

【0035】実施例15

比較例2で得られた単離、精製した第3級クロル末端PIB5gを水素化カルシウム処理により乾燥させた塩化メチレン40mlに溶解した後、1,9-デカジエン20mmolを加え、-30℃にまで冷却し、TiCl<sub>4</sub>5mmolを加え、60分間攪拌を続けた。反応の停止、精製、および分析は実施例8と同様に行なった。結果は表4に併せて示す。

【表3】

\*  
表 3

	開始剤兼連鎖移動剤		重合触媒 及び 反応試剤	非共役ジエン	
	種類	量 (mmol)		種類	量 (mmol)
実施例8	TCC	3	TiCl <sub>4</sub>	1,9-デカジエン	20
実施例9	TCC	3	TiCl <sub>4</sub>	1,9-デカジエン	10
実施例10	TCC	3	TiCl <sub>4</sub>	1,9-デカジエン	5
実施例11	TCC	3	SnCl <sub>4</sub>	1,9-デカジエン	20
実施例12	TCC	3	TiCl <sub>4</sub>	2-メチル-2,7-オクタジエン	20
実施例13	—	—	TiCl <sub>4</sub>	1,9-デカジエン	20
実施例14	—	—	TiCl <sub>4</sub>	1,5-ヘキサジエン	20
比較例2	TCC	3	TiCl <sub>4</sub>	—	—
実施例15	TCC	3	TiCl <sub>4</sub>	1,9-デカジエン	20

【表4】

表 4

	収率 (%)	数平均 分子量 (Mn)	分子量 分布 (Mw/Mn)	官能基の量※		
				-CH=CH <sub>2</sub> 基	-CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 基	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl基
実施例8	92	6500	2.65	4.1	0.1	—
実施例9	90	5700	2.45	3.4	0.2	—
実施例10	92	6600	2.90	2.5	0.1	—
実施例11	95	5600	2.55	4.6	0.1	—
実施例12	90	6500	2.40	0	4.2	—
実施例13	92	5900	3.20	4.0	0.2	—
実施例14	95	6700	2.80	3.2	0.1	—
比較例2	95	5100	3.05	0	0.4	2.0
実施例15	99	5200	3.08	2.8	0.1	—

※ ポリマー1分子当りの個数

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1で得られたイソブチレン系重

合体のIRスペクトル図である。

【図2】図2は、実施例1で得られたイソブチレン系重

19

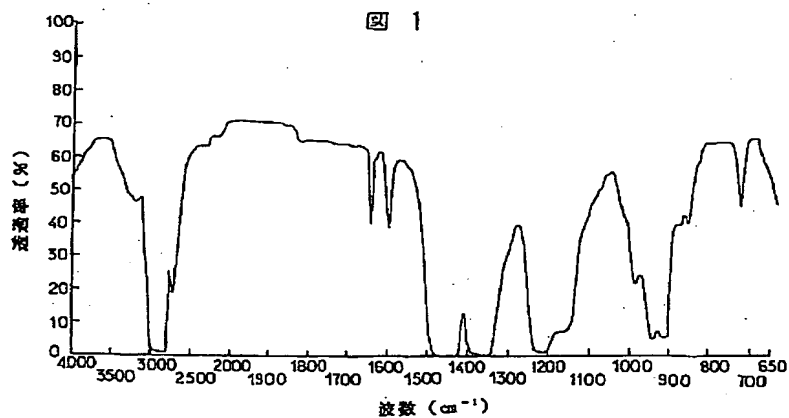
20

合体の $^1\text{H}$ -NMRスペクトル図(300MHz)である。

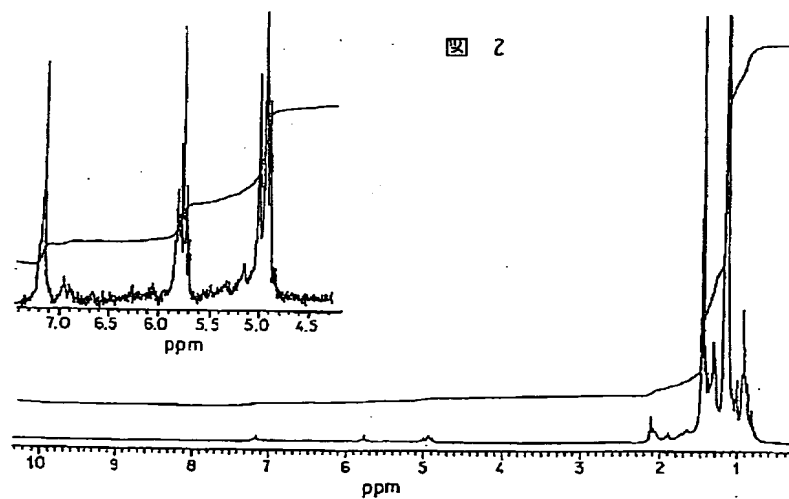
【図3】図3は、実施例8で得られたイソブチレン系重合体のIRスペクトル図である。

【図4】図4は、実施例8で得られたイソブチレン系重合体の $^1\text{H}$ -NMRスペクトル図(300MHz)である。

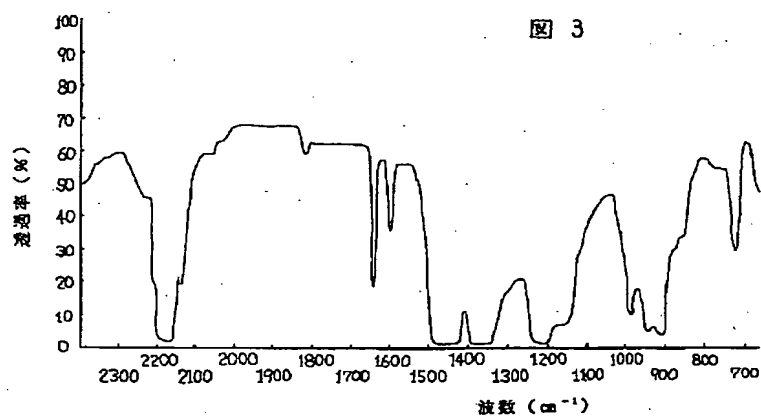
【図1】



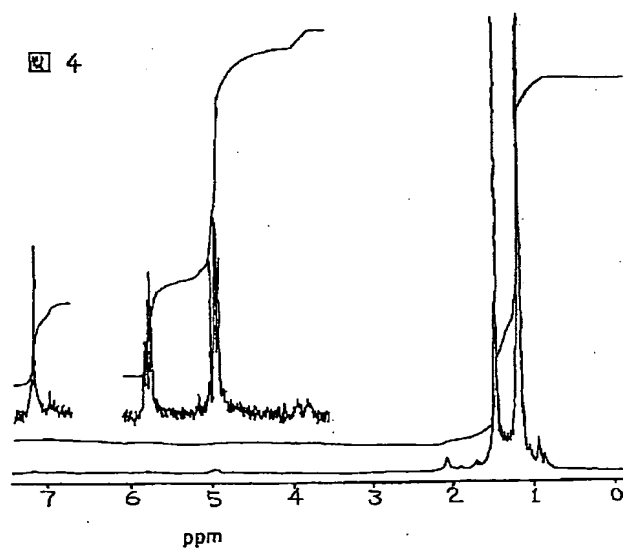
【図2】



【図3】



【図4】



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. März 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/020822 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 23/20, (74) Anwalt: POHL, Michael; Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).  
23/22
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09608 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 28. August 2002 (28.08.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 42 285.7 29. August 2001 (29.08.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGE, Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). HÜFFER, Stefan [DE/DE]; Bauernwiesenstrasse 21, 67063 Ludwigshafen (DE). LANG, Gabriele [DE/DE]; Eichendorffstr. 41, 68167 Mannheim (DE). MACH, Helmut [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, 69115 Heidelberg (DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE). SCHAUSS, Eckard [DE/DE]; Kirchenstrasse 1, 67259 Heuchelheim (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/020822 A2

(54) Title: POLYMER COMPOSITION CONTAINING AT LEAST ONE MIDDLE MOLECULAR WEIGHT REACTIVE POLYISOBUTENE

(54) Bezeichnung: POLYMERZUSAMMENSETZUNG, ENTHALTEND WENIGSTENS EIN MITTELMOLEKULARES REAKTIVES POLYISOBUTEN

(57) Abstract: The invention relates to a polymer composition containing at component that contains at least one polyisobutene based on one middle molecular weight polyisobutene and at least another polymer different therefrom.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Polyisobuten-haltige-Komponente auf Basis eines mittelmolekularen reaktiven polyisobutens und wenigstens einem weiteren, davon verschiedenen Polymer.

Polymerzusammensetzung, enthaltend wenigstens ein mittelmolekulares reaktives Polyisobuten

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente auf Basis eines mittelmolekularen reaktiven Polyisobutens und wenigstens ein weiteres, davon verschiedenes Polymer.

Organische Polymere (Kunststoffe) können nach sehr unterschiedlichen Kriterien charakterisiert werden. Eine wichtige Polymerklasse sind Thermoplaste. Thermoplaste sind lineare Polymere, die durch Polyaddition (z. B. Polystyrol) oder Polykondensation (z. B. Polycarbonate und Polyarylate aus Bisphenolen) hergestellt werden. Sie liegen amorph ("glasartig") oder kristallin und/oder in Mischformen vor. Oberhalb der Glasübergangstemperatur (amorphe Polymere) oder der Schmelztemperatur werden diese Polymere fließfähig und können durch Extrusion oder Spritzgießen verarbeitet werden. Eine weitere wichtige Polymerklasse sind Polymere mit gummielastischen Eigenschaften (Elastomere), d. h. niedrig vernetzte Polymere mit Glasübergangstemperaturen von in der Regel höchstens 0 °C. Die für Elastomere charakteristische Vernetzung kann irreversibel über kovalente chemische Bindungen oder reversibel über rein physikalische Phänomene erfolgen. Irreversibel vernetzte Elastomere sind von überaus großer technischer und wirtschaftlicher Bedeutung. Sie werden u. a. durch Vernetzung (Vulkanisierung) von natürlichen und synthetischen Kautschuken hergestellt. Ein Großteil davon dient der Produktion von Gummartikeln. Zu den reversibel vernetzten Elastomeren zählen beispielsweise Blockcopolymere aus Styrolmonomeren und Dienen, wobei über Letztere eine physikalische Vernetzung erfolgt. Diese verleiht den Polymeren spezielle Verarbeitungseigenschaften, wie z. B. Thermoplastizität. Elastomere mit thermoplastischen Eigenschaften (thermoplastische Elastomere, Elastoplaste, Thermoplaste) sind eine weitere wichtige Polymerklasse, die in der Regel eine Kombination der Gebrauchseigenschaften von Elastomeren und den Verarbeitungseigenschaften von Thermoplasten aufweisen. Auch thermoplastische Elastomere haben weite Verbreitung gefunden und dienen beispielsweise zur Herstellung von Dichtungen, Federungssystemen, Schläuchen etc. Eine besonders wichtige Gruppe der

thermoplastischen Elastomere sind die Polystyrole, die zur Modifizierung der Eigenschaften, beispielsweise zur Verbesserung der Schlagzähigkeit, in Form von Copolymeren oder Blends eingesetzt werden können.

5

Schwierigkeiten bereitet oft die Bereitstellung von Produkten auf Polymerbasis mit einem komplexen Eigenschaftsprofil. Es besteht ein großer Bedarf an Polymeren, die hohe Bruch- und Abriebfestigkeit sowie gute Haftung an Grenzflächen und einfache Verarbeitung mit hoher (Form)beständigkeit verbinden. Je nach Anwendung der Polymere wird dabei insbesondere ein bestimmtes Grenzflächenverhalten verlangt. Dabei versteht man unter Grenzflächen (Phasengrenzflächen) im Allgemeinen Flächen, die zwei nicht mischbare Phasen voneinander trennen (Gas-flüssig, Gas-fest, flüssig-fest, flüssig-flüssig, fest-fest). Dazu zählen z. B. Anwendungen, bei denen Kleb-, Haft- oder Dichtwirkung, Flexibilität, Kratz- oder Bruchfestigkeit etc. in Kombination beispielsweise mit thermoplastischem Verhalten gefordert wird. Zu den Marktprodukten mit hohen Anforderungen an das Eigenschaftsprofil der darin eingesetzten Polymere zählen beispielsweise Haftmittel, Haftvermittler, Dichtungsmassen (Dichtstoffe), Klebstoffe, technische Gummiprodukte, Präpolymere zur Vulkanisation, technische Kunststoffe zur Herstellung von Gehäusen, Griffen, Werkzeugen oder anderen technischen Hilfsmitteln.

25

Es ist bekannt, zur Erzielung bestimmter Produkteigenschaften Polymerzusammensetzungen einzusetzen, die zwei oder mehrere Polymere aufweisen. Ein bei solchen Zusammensetzungen häufig beobachtetes Problem ist eine Unverträglichkeit der zur Erzielung bestimmter Eigenschaften gemeinsam formulierten Polymere. Diese kann sich beispielsweise durch teilweises Entmischen und sogenanntes "Ausschwitzen" einer Komponente äußern. Es besteht ein ständiger Bedarf an Polymerzusammensetzungen, die einerseits die gewünschten Eigenschaften aufweisen und andererseits ausreichend stabil gegen Entmischungsphänomene sind.

Die WO-A-01/10969 beschreibt die Verwendung von linearen oder sternförmigen Blockcopolymeren, die wenigstens einen Polymerblock aufweisen, der im Wesentlichen aus Isobuten-Einheiten aufgebaut ist und wenigstens zwei Polymerblöcke aufweisen, die im Wesentlichen aus Einheiten aufgebaut sind, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, als elastisches Dichtungsmaterial.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, eine Polymerzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die gute mechanische Eigenschaften und/oder gute Grenzflächeneigenschaften auf-

## 3

weist, einfach verarbeitbar ist, und gegenüber einer Entmischung stabil ist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch eine Polymerzusammensetzung, enthaltend:

a) wenigstens eine Polyisobuten-haltige Komponente, die ausgewählt ist unter mittelmolekularem, reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 5000 bis 80000 Dalton und einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von wenigstens 50 Mol-%, Derivaten dieses mittelmolekularen, reaktiven Polyisobutens und Mischungen davon,

b) wenigstens ein von a) verschiedenes Polymer.

Unter einer Polymerzusammensetzung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Zusammensetzung verstanden, wobei es sich um eine reine Mischung im Sinne einer Ausrüstung der Komponente b) durch eine Komponente a) (compound), eine Zusammensetzung, in der die Komponenten über rein physikalische Phänomene miteinander in Wechselwirkung treten oder um eine Zusammensetzung, in der die Komponenten kovalente Bindungen ausbilden, handeln kann. Die Ausbildung kovalenter Bindungen kann dabei sowohl zwischen den Verbindungen nur einer Komponente a) oder b) als auch zwischen einer Verbindung der Komponente a) und einer Verbindung der Komponente b) erfolgen. Dies kann beispielsweise der Fall sein, wenn die Komponente a) ein reaktives Polyisobuten enthält, welches definitionsgemäß endständige Doppelbindungen aufweist. Dabei kann es beispielsweise zu einer Reaktion zwischen den Doppelbindungen des Polyisobutens oder auch zu einer zumindest teilweisen Pfropfung auf eine weitere Polyisobutenkette oder die Komponente b) kommen. Es sind jedoch auch andere Mechanismen vorstellbar. So kann ganz allgemein durch geeignete Wahl der Bedingungen (Temperatur, elektromagnetische Strahlung, Katalysatorzusatz) eine Reaktion zwischen komplementären funktionellen Gruppen wenigstens einer Verbindung der Komponente a) und wenigstens einer Verbindung der Komponente b) induziert werden. Geeignete Verbindungen der Komponenten a) und b), geeignete komplementäre funktionelle Gruppen und Reaktionsbedingungen werden im Folgenden beschrieben.

Bei der Komponente a) handelt es sich um eine Polyisobuten-haltige Komponente auf Basis mittelmolekularer, reaktiver Polyisobutene. "reaktive" Polyisobutene unterscheiden sich von den "niedrigreaktiven" Polyisobutenen durch den Gehalt an Doppelbindungen in der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position. Vorzugsweise umfasst die Komponente a) wenigstens ein Polyisobuten mit einem Anteil an  $\alpha$ - und/oder  $\beta$ -ständigen Doppelbindungen von mindestens 50 Mol-%, besonders be-